

纳米 ZnO 及其复合材料催化性能研究

柳亚输 沈 惠 尹宇浩 李卫民 (泰州职业技术学院, 机电学院, 江苏 泰州 225300)

摘要: 用铸造锌渣制备的纳米 ZnO, 利用该 ZnO 制备 ZnO-TiO₂, ZnO-MgO 和 TiO₂-MgO-ZnO 复合材料。用它们分别作催化剂对甲基橙进行降解, 结果表明: 相同条件下, TiO₂-MgO-ZnO 降解效果最好, ZnO-TiO₂ 次之, ZnO-MgO 再次之, ZnO 最差。纳米 ZnO 及其复合材料降解甲基橙效果比较好, 可以作为一种高效的催化剂, 应用在纺织业污水处理方面。

关键词: 光催化; 纳米 ZnO; 甲基橙

0 引言

光催化是纳米半导体独特性能之一。这种纳米材料在光的照射下, 通过把光能转变成化学能, 促进有机物的合成或使有机物降解的过程称作为光催化^[1-3]。纳米 ZnO 具有室温紫外光发射现象^[4], 研究表明紫外线照射下, 纳米 ZnO 有光催化作用, 能够分解有机物, 可抗菌和消毒, 保护和净化环境^[5-6]。已报道的纳米 ZnO 光催化性能研究中, 铸造锌渣制备的纳米 ZnO 光学性能的报道很少; 对其光催化性能的研究更是鲜见。基于此种现状, 对铸造锌渣合成纳米 ZnO 的光催化性能进行研究, 就显得非常必要。

铸造企业在生产中经常产生铸造锌渣, 通常会作为废品处理; 少数时候可回收利用, 利用率一般只有 7~26%。

如果利用铸造锌渣制备纳米 ZnO, 利用纳米 ZnO 及其复合材料降解纺织业污水的主成分甲基橙; 既能够有效的提高企业的经济效益, 又能减少环境污染。

1 制备纳米 ZnO 及其复合材料

在高温炉中 (温度 720~805℃), 以铸造锌渣和室内空气 (反应成分为氧气) 为原料进行氧化反应, 制得纳米 ZnO, 下文所提所有纳米 ZnO 均为此种方法制备。室温下, 将纳米 TiO₂、纳米 ZnO 和乙醇以 1:1:2 的摩尔比在离心机上充分混合, 制得到 ZnO-TiO₂。采用相同的方法和配比制得 ZnO-MgO, TiO₂-MgO-ZnO (TiO₂、MgO、ZnO 和乙醇的摩尔比为 1:1:1:3)。

2 纳米 ZnO 的光学性能

采用 SEM 电镜对制备的纳米 ZnO 进行表征, 结果如图 1 所示。以 Xe 灯作为激发光源, 光致发光光谱在室温下用荧光光谱仪进行测量。测量结果如图 2 所示。

纳米颗粒材料的能隙随颗粒尺寸的下降而变宽, 导致其光吸收带移向短波方向, 即“蓝移”。另一方面, 材料某一维度上尺寸的减小及材料中存在的缺陷会导致电子波函数的畸变, 进而导致材料能隙减小, 带隙、能级间距变窄, 从而导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁, 引起光吸收带边发生“红移”^[7]。

纳米 ZnO 的吸收光带与 ZnO 相比, 会发生“蓝移”现象或“红移”现象。光吸收带的峰位由蓝移和红移因素共同决定。从发光光谱上可以看到纳米 ZnO 在 410nm、480nm 和 630nm 左右有三个吸收峰, 既有蓝移, 又有明显的红移现象。

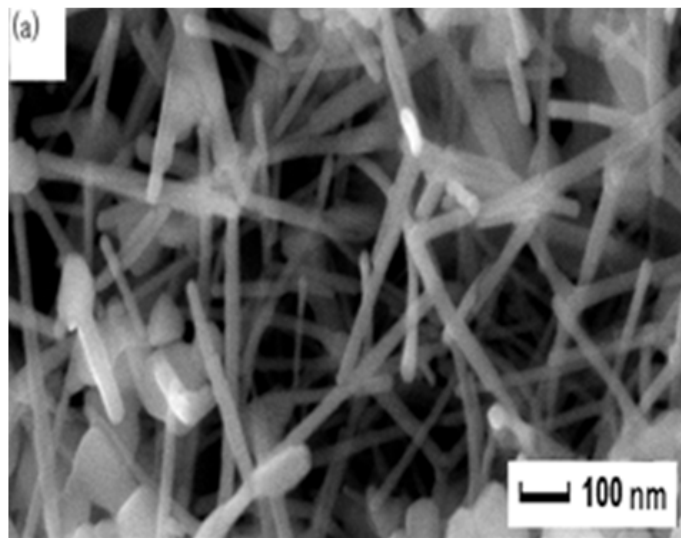


图 1 纳米 ZnO 形貌的 SEM 照片 (a:50nm)

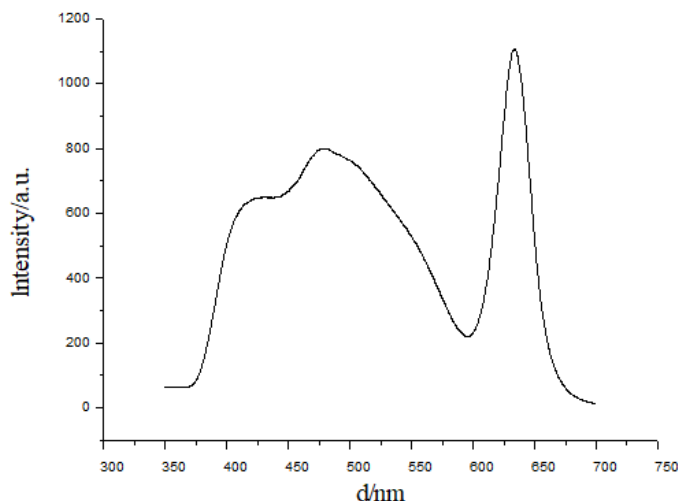


图 2 纳米 ZnO 的室温光致发光光谱

图1可看出铸造锌渣制备的纳米ZnO微观结构是四个晶形针状物的针状晶体,因为含有Al,Sn,Pb等杂质导致晶体结构不纯,局部出现了块状结构,晶须表面具有较多的氧空位缺陷。再加之ZnO单个晶须的尺寸达到亚微米级;从而导致电子波函数会发生严重的畸变;使得纳米ZnO光吸收带的“蓝移”现象不明显,红移现象较为明显。

3 光催化实验

以甲基橙(MO)的光催化降解作为模型反应,评估纳米ZnO和ZnO-TiO₂,ZnO-MgO,TiO₂-MgO-ZnO纳米复合材料的光催化活性。

分别将纳米ZnO和ZnO-TiO₂,ZnO-MgO,TiO₂-MgO-ZnO纳米复合材料按照下述相同实验步骤和用量进行实验,为了行文简洁,只对纳米ZnO的实验步骤和用量进行详细叙述,ZnO-TiO₂,ZnO-MgO,TiO₂-MgO-ZnO纳米复合材料的不再逐一赘述。

称取实验所需的纳米ZnO于150mL烧杯中,加入100mL一定浓度的甲基橙溶液(未调pH值,pH≈7),在250W高压汞灯(主波长为365nm)的照射下进行反应,光源距离液面10cm,同时进行电磁搅拌。每隔15min取一次样,先将样品按4000r/min的转速离心旋转5min,分离出上层清液,再将所得的上层清液按10000r/min的转速离心旋转10min,分离出上层清液。

在UV3010型紫外可见分光光度计上,在甲基橙最大吸收波长464nm处测量其的吸光度,甲基橙的降解率为:

$$D = [(A_0 - A_x) / A_0] \times 100\%$$

其中,A₀为光照分解前甲基橙的吸光度,A_x为光照后甲基橙的吸光度。

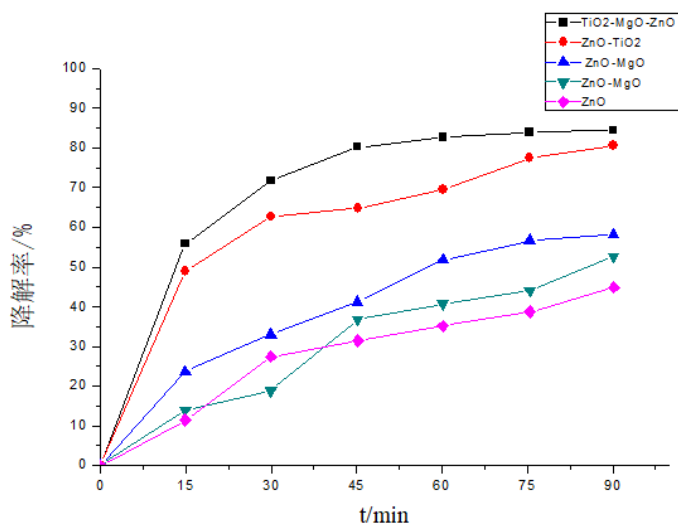


图3 不同催化剂对甲基橙的降解率

在光催化氧化反应中,催化剂的用量是至关重要的因素。固定甲基橙质量浓度为10mg/L,结合前期实验结

果选取催化剂纳米ZnO的量为3g/L,比较90min后甲基橙的降解率。

由图3可知,在同样的实验条件下(催化剂浓度为3g/L,甲基橙溶液的浓度为10mg/L,250W的紫外灯照射90min),TiO₂-MgO-ZnO降解效果最好降解率接近80%,ZnO-TiO₂次之达到75%,ZnO-MgO再次之接近50%,ZnO最差只有35%左右。

4 结论

本文以铸造锌渣为原料,制备了纳米ZnO,ZnO-TiO₂,ZnO-MgO和TiO₂-MgO-ZnO纳米复合材料。在光照情况下采用这些材料,分别对甲基橙溶液进行降解,降解率在35~80%之间。

实验结果表明,纳米ZnO及其复合纳米材料,尤其是TiO₂-MgO-ZnO纳米复合材料作为有机污染物甲基橙的催化剂具有很好的降解效果;在治理纺织业和印染业的污水中有极大的应用前景,具有很大的推广应用价值。

参考文献:

- [1] Wu W,Herrman J M, Pichat P, Catal,1989,34(3):73.
- [2] Frank S N,Bard A J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder[J]. Phys.Chem.,1977,28(5):81.
- [3] Leland J K, Bard A J. Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs[J].Phys.Chem., 1987,41(6):91.
- [4] HuangM H,Mao S,FeickH. Science. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers[J].2001,47(3):189.
- [5]CHAKRABARTI S.DUTrA B K.Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst[J].J HazardOUS Mater B,2004,112(3):269-278.
- [6]AKYOL A,BAYRAMOGLU M.Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst J j HazardOUS Mater B,2005,114(1-3):241-246.
- [7] 吴丽,吴限,张宇佳,冯恩临,李丽华.氧化锌/氧化镁纳米复合材料的制备及其光催化性能研究[J].化工新型材料,2021,49(02):191-194.

作者简介:

柳亚输(1982-),男,汉族,河南南阳人,泰州职业技术学院,讲师,硕士,研究方向模具设计和教学。

基金项目:2019年院级大学生创新创业训练计划,项目编号:YJDC2019038;铸造锌渣制备的纳米ZnO及其复合材料催化性能研究;2019年度市第五期“311工程”培养对象资助项目:无机纳米材料制备及其催化降解甲基橙的研究。